

PARTIAL TRANSLATION

JP-A-H02-309240 (Page 1, underlined part)

Claim:

A pH converter that measures pH value of liquid based on direct-current electromotive force that are generated between a glass electrode and a comparing electrode that are immersed in the liquid, the pH converter comprising:

voltage generation means for applying alternating voltage to the liquid via liquid electrode;

first signal detection means for detecting a first alternating voltage component that is generated between the glass electrode and the liquid electrode; and

second signal detection means for detecting a second alternating voltage component that is generated between the comparing electrode and the liquid electrode,

wherein abnormalities of the glass electrode and the comparing electrode are detected by the first alternating voltage component and the second alternating voltage component, respectively.

Field of the invention:

The present invention relates to a pH converter, which measures pH value of liquid based on direct-current electromotive force that are generated between a glass electrode and a comparing electrode. In particular, the present invention relates to a pH converter that can detect abnormality, such as damage, of the glass electrode and the comparing electrode.

pH CONVERTER

Patent Number: JP2309240
Publication date: 1990-12-25
Inventor(s): MINAKI TERUYOSHI; others: 03
Applicant(s): YOKOGAWA ELECTRIC CORP
Requested Patent: ☐ JP2309240
Application Number: JP19890130461 19890524
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N27/26; G01N27/27
EC Classification:
Equivalents: JP2684769B2

Abstract

PURPOSE: To simply detect the abnormality of a glass electrode and a comparing electrode by applying AC between electrodes and taking out the signals related to an AC component from the glass electrode and the comparing electrode.
CONSTITUTION: The voltage corresponding to the potential difference between a glass electrode 11 and a comparing electrode 12 is generated at a terminal GT and amplified by an operational amplifier Q3 to be outputted as a pH value through an LPF1. A switch SW3 is changed over corresponding to the clock signal CK outputted from an oscillator 19 by a switch control circuit 20 and, by applying a rectangular wave V1 wherein the polarity of the output of an operational amplifier Q7 is alternately changed over to the output of an operational amplifier Q5 through a condenser C7, the output of an amplifier Q6 becomes the right formula and is changed by the resistor Rr of the comparing electrode and, therefore, by subjecting said output to synchronous rectification by a switch SW2, the abnormality of the comparing electrode can be detected. In the same way, by subjecting the output of the operational amplifier Q3 to synchronous rectification by a switch SW1, the abnormality of the glass electrode can be detected.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

資料②

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-309240

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月25日

G 01 N 27/26
27/27

3 9 1 Z

9013-2G

7363-2G G 01 N 27/46

D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 pH変換器

⑯ 特 願 平1-130461

⑰ 出 願 平1(1989)5月24日

⑱ 発 明 者 三 奈 木 輝 良 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
⑱ 発 明 者 桂 英 明 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
⑱ 発 明 者 山 田 正 博 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
⑱ 発 明 者 ヨーゼフ ミヒヤエル オランダ国, 3829, エーエー, ホーフランデルフェーン,
バイク ファンタイルストウラート, 1エー
⑲ 出 願 人 横河電機株式会社 東京都武蔵野市中町2丁目9番32号
⑳ 代 理 人 弁理士 小沢 信助

明 細 書

1. 発明の名称

pH変換器

2. 特許請求の範囲

測定液に浸漬されたガラス電極と比較電極との間に発生する直流起電力から前記測定液のpH値を測定するpH変換器において、前記測定液に液電極を介して交流電圧を印加する電圧発生手段と、前記ガラス電極と前記液電極との間に発生する第1交流電圧成分を検出する第1信号検出手段と、前記比較電極と前記液電極との間に発生する第2交流電圧成分を検出する第2信号検出手段とを具備し、前記第1交流電圧成分から前記ガラス電極の異常を、前記第2交流電圧成分から前記比較電極の異常をそれぞれ検知することを特徴とするpH変換器。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、ガラス電極と比較電極との間に発生する直流起電力から前記測定液のpH値を測定す

るpH変換器に係り、特にこれ等のガラス電極、及び比較電極の破損などの異常を検知することができるpH変換器に関する。

<従来の技術>

第3図はこの種の従来のpH変換器の構成の概要を示すブロック図であり、第4図は第3図に示すガラス電極と比較電極の具体的な構成を示す概略図である。以下、第4図と第3図を用いて従来のpH変換器についてその概要を説明する。

容器10は例えば接地Eされており、この中に測定液LQが満たされている。

11はガラス電極であり、その周囲はpH=7の塩化カリ溶液KCL(7)で囲まれ、この中に塩化銀AgClと銀Agが配置されこれ等を介してリード線2w、でその電位が端子GTに引き出され、また下部の塩化カリ溶液KCL(7)と測定液LQとの間には薄いガラス膜GSが配置されている。

12は比較電極であり、その周囲は飽和状態の塩化カリ溶液KCL(S)で囲まれ、この中に塩

化銀 AgCl と銀 Ag が配置されこれ等を介してリード線 2w₂ によりその電位が端子 RT に引き出され、また下部の塩化カリ溶液 KCL (S) と測定液 LQ との間には液絡部 LS として例えば多孔質のセラミックスなどが配置されている。

さらに、測定液 LQ の中にはこの測定液 LQ に電圧を印加するための液電極 13 が挿入されこれは端子 LT に接続されている。

ところで、ガラス電極 11 はガラス電極の単極電位 V_s とそのインピーダンス R_s の直列回路、同様に比較電極 12 は比較電極の単極電位 V_r とそのインピーダンス R_r の直列回路、液電極 13 は液電位 V_s とそのインピーダンス R_s との直列回路として第 3 図に示すようにそれぞれ等価的に簡単に表現することができる。

端子 GT と GT'、LT と LT'、RT と RT' との間はそれぞれケーブル 2₁、2₂、2₃ で接続されている。

端子 GT' はボルテージフォロワとして機能する演算増幅器 Q₁ の非反転入力端 (+) に接続さ

れ、その出力端は交流成分を平滑する平滑機能を有する減算器 14 の入力的一端に接続されている。また、端子 GT' と共通電位点 COM との間にはリレー RL₁ の接点 S₁ と抵抗 R₁ との直列回路が接続されている。さらに、抵抗 R₁ の両端の電圧はコンデンサ C₁ を介して整流平滑回路 15 に出力され、その出力は出力端 T₂ に異常信号 V_{A1} を出力する。

端子 RT' はボルテージフォロワとして機能する演算増幅器 Q₂ の非反転入力端 (+) に接続され、その出力端は減算器 14 の入力の他の一端に接続されている。また、端子 RT' と共通電位点 COM との間にはリレー RL₂ の接点 S₂ と抵抗 R₂ との直列回路が接続されている。さらに、抵抗 R₂ の両端の電圧はコンデンサ C₂ を介して整流平滑回路 16 に出力され、その出力は出力端 T₃ に異常信号 V_{A2} を出力する。

減算器 14 はこれ等の演算増幅器 Q₁、Q₂ の出力を減算して出力端 T₁ に pH 信号 V_{pH} を出力する。

リレー RL₁、RL₂ の接点 S₁、S₂ は操作信号 S_A がマニュアル的に又は自動的に与えられたリレー駆動回路 17 からの制御信号により開閉される。

また、液電極 13 には矩形波発生回路 18 から矩形波電圧 V_K が印加されている。

次に、以上のように構成された pH 変換器の動作について説明する。

通常の pH 測定状態では、リレー RL₁、RL₂ の接点 S₁、S₂ は解放されており、したがって、端子 T₁ にはガラス電極 11 と比較電極 12 に発生する起電力の差に対応する電圧、すなわち測定液 LQ の pH 値に対応する pH 信号 V_{pH} が得られている。

次に、ガラス電極 11 の異常の有無を検知するためには異常検知信号 S_A を印加してリレー RL₁ に電流を流して接点 S₁ を閉じる。この状態で抵抗 R₁ の両端に発生する異常信号 V_{A1} は $V_{A1} = R_K V_K / (R_s + R_s + R_1) \dots (1)$ となる。但し、一般に $R_s \ll R_1$ であるので、

$$V_{A1} \approx R_K V_K / (R_s + R_1) \dots (2)$$

となる。

また、比較電極 12 の異常の有無を検知するためには異常検知信号 S_A を印加してリレー RL₂ に電流を流して接点 S₂ を閉じる。この状態で抵抗 R₂ の両端に発生する異常信号 V_{A2} は $V_{A2} = R_K V_K / (R_r + R_s + R_2) \dots (3)$ となる。但し、一般に $R_s \ll R_r$ であるので、

$$V_{A2} \approx R_K V_K / (R_r + R_2) \dots (4)$$

となる。

したがって、ガラス電極 11 のガラス膜 GS、或いは比較電極 12 の液絡部 LS が破損するなどの異常があれば抵抗 R_s、R_r が正常な場合に比べて大幅に異なるので (2)、(4) 式の関係から分かるように異常信号 V_{A1}、V_{A2} を測定することによりこれ等の大きさから容易に破損を知ることができる。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、以上のような従来の pH 変換器では、第 1 にガラス電極 11、或いは比較電極 1

2の破損などの異常を知るためには、第1に異常検知を行っている間はpH値を知ることができず、第2にガラス電極或いは比較電極のような高インピーダンスを介して抵抗 R_1 、 R_2 で電圧を検出するのでリレー R_{L1} 、 R_{L2} として高絶縁のリレーを用いなければならない不便がある、などの欠点がある。

<課題を解決するための手段>

本発明は、以上の課題を解決するために、測定液に浸漬されたガラス電極と比較電極との間に発生する直流起電力から測定液のpH値を測定するpH交換器において、測定液に液電極を介して交流電圧を印加する電圧発生手段と、ガラス電極と液電極との間に発生する第1交流電圧成分を検出する第1信号検出手段と、比較電極と液電極との間に発生する第2交流電圧成分を検出する第2信号検出手段とを具備し、第1交流電圧成分からガラス電極の異常を、第2交流電圧成分から比較電極の異常をそれぞれ検知するようにしたものである。

に液電極13と比較電極12間の液抵抗 R_{L1} と、液電極13とガラス電極11間の液抵抗 R_{L2} とが追加されている。

端子G Tは共通電位点COMとの間にコンデンサ C_2 を介して接続されると共に出力端が反転入力端(−)に接続された演算増幅器 Q_2 の非反転入力端(+)に抵抗 R_2 を介して接続されている。さらに、その反転入力端(−)は抵抗 R_2 を介して端子G T Sを経由してケーブル L_2 のシールドに接続されている。

演算増幅器 Q_2 の出力端はローパスフィルタLPF₂を介してバッファ増幅器 Q_3 の非反転入力端(+)に接続され、この出力端は出力端子T₂に接続されてここにpH信号 V_{pH} を出力する。

また、演算増幅器 Q_3 の出力端はハイパスフィルタHPF₂を介してスイッチ SW_1 の一方の切換端に接続されている。他方の切換端は抵抗 R_3 とコンデンサ C_3 の直列回路を介して共通電位点COMに接続されている。その共通端はローパスフィルタLPF₂を介して出力端T₂に接続され、

<作用>

電圧発生手段から液電極を介して測定液に交流電圧を常時印加しており、ガラス電極からはこの交流電圧に関連する第1交流電圧成分を検出することによりこの交流電圧の大きさの程度からガラス電極の異常を検出し、また比較電極からは電圧発生手段の交流電圧に関連する第2交流電圧成分を検出することによりこの交流電圧の大きさの程度から比較電極の異常を検出すると共にこれ等のガラス電極と比較電極との直流起電力の差から、つまりpH値から、常時pH信号を得る。

<実施例>

次に、本発明の実施例について図を用いて説明する。第1図は本発明の1実施例の構成を示すブロック図である。なお、第3図、第4図に示す実施例と同一の機能を有する部分には同一の符号を付して適宜にその説明を省略する。

ガラス電極11はここではより正確に表現するためにガラス電極11のインピーダンス R_1 に並列にガラス膜GSの等価容量 C_1 が接続され、更

ここにガラス電極11の異常を検出する異常信号 V_{A1} を出力する。

端子R Tは抵抗 R_1 を介して非反転入力端(+)が抵抗 R_1 を介して共通電位点COMに接続された演算増幅器 Q_1 の反転入力端(−)に接続されている。

また、この反転入力端(−)と出力端との間にはコンデンサ C_1 と抵抗 R_1 との直列回路が接続されている。このコンデンサ C_1 と抵抗 R_1 との接続点は抵抗 R_1 を介してボルテージフォロウとして機能する増幅器 Q_1 の反転入力端(−)に接続されている。

この増幅器 Q_1 の出力端はスイッチ SW_2 の一方の切換端に接続されている。他方の切換端は抵抗 R_1 を介して共通電位点COMに接続されている。そして、その共通端はローパスフィルタLPF₁を介して出力端T₁に接続され、ここに比較電極12の異常を検出する異常信号 V_{A2} を出力する。

正電源 V_{cc} と共通電位点COMの間には抵

抵抗 R_{11} とツエナダイオード D_1 との直列回路が接続され、これ等の接続点は抵抗 R_{12} を介して非反転入力端(+)が抵抗 R_{13} を介して共通電位点COMに接続され出力端と反転入力端(-)との間に抵抗 R_{14} が接続された反転増幅器 Q_7 の反転入力端(-)に接続されている。

そして、ツエナダイオード D_1 の両端には正の定電圧 $+V_R$ が、反転増幅器 Q_7 の出力端には負の定電圧 $-V_R$ をそれぞれ発生させ、これ等はスイッチ SW_3 の各切換端に印加されている。

スイッチ SW_3 の共通端はコンデンサ C_7 、抵抗 R_{15} を介して端子 LT に接続され、さらにコンデンサ C_7 と抵抗 R_{15} との接続点は抵抗 R_{16} を介して増幅器 Q_8 に接続されている。

19はクロック信号 CK を発生する発振器であり、このクロック信号 CK はスイッチ制御回路20に出力され、ここでスイッチ SW_1 、 SW_2 を開閉するタイミング信号 ST_1 、 ST_2 、 ST_3 を出力する。

なお、各増幅器 $Q_3 \sim Q_7$ は正電源として V_0

が、負電源として V_{EE} がそれぞれ印加されている。

次に、以上のように構成された実施例の動作について第2図に示す波形図を用いて説明する。

第2図(イ)は発振器19の出力であるクロック信号 CK 、(ロ)はスイッチ SW_3 の共通端の電圧 V_1 の波形、(ハ)はコンデンサ C_7 と抵抗 R_{15} との接続点の電圧 V_2 の波形、(ニ)は演算増幅器 Q_8 の出力端の電圧 V_3 の波形、(ホ)はスイッチ SW_1 、 SW_2 を切換えるタイミング信号 ST_1 、 ST_2 の波形を示している。

先ず、pH値の測定について説明する。2つの入力端が同電位になるように演算増幅器 Q_9 は動作するので、端子 RT は等価的に共通電位点COMの電位に等しい。この共通電位点COMの電位に対してガラス電極11と比較電極12の単極電位 V_s 、 V_r が互いに差動的に加算されて端子 GT に差電圧($V_s - V_r$)が発生する。

この差電圧($V_s - V_r$)は測定液 LQ のpH値に対応しており、これは演算増幅器 Q_9 を介し

てローパスフィルタLPF₁に出力される。このローパスフィルタLPF₁は差電圧($V_s - V_r$)に端子 LT から重畳される後述する矩形波の電圧を除去し、直流の差電圧($V_s - V_r$)のみを取り出す。この取り出された直流の差電圧($V_s - V_r$)は演算増幅器 Q_8 を介して出力端子 T_1 にpH信号 V_{pH} として出力する。

この場合に、ガラス電極11の端子 $GT-GT$ 間のケーブル 2_1 はそのシールドが演算増幅器 Q_9 により端子 GT_S を介して端子 GT と同一の電位に保持されているので、ケーブル容量の影響を受けることはない。

次に、比較電極のインピーダンス測定について説明する。

発振器19から出力されたクロック信号 CK (第2図(イ))はスイッチ制御回路20で第2図(ロ)に示す波形と同様のタイミング信号 ST_3 でスイッチ SW_3 を切り換えその共通端にピーク値が $\pm V_R$ の矩形波の電圧 V_1 (第2図(ロ))を出力する。

一方、演算増幅器 Q_9 の出力端には液電位 V_s と単極電位 V_r との差電圧($V_s - V_r$)が直流の電圧 V_4 として発生し、この差電圧と矩形波の電圧(第2図(ロ))との和の電圧 V_5 がコンデンサ C_7 と抵抗 R_{15} との接続点に発生する。

そして、増幅器 Q_8 の入力に発生する電圧 V_5 は次式のようになる。

$$V_5 = V_4 \cdot R_8 / (R_{15} + R_8 + R_s + R_r + R_{21}) \quad \dots (5)$$

この電圧はスイッチ SW_2 の切換端の一端に印加される。このスイッチ SW_2 は第2図(ホ)に示すタイミング信号 ST_2 により開閉され同期整流され、さらにローパスフィルタLPF₂で平滑されて出力端子 T_2 に異常信号 V_A として出力される。

ここで、第2図(ニ)に示す電圧 V_3 の波形の切り換え部分が微分状の波形となっているのは端子 RT と他の端子間のケーブル容量のために生じているものであるが、第2図(ホ)に示すように切り換え直前の波形が安定している部分でスイ

特開平2-309240 (5)

ッチSW₂をオンとしているので異常信号V_Aはこの影響を受けない。

(5)式において、抵抗R_g、R₁₂、R_sは定数であり、かつR_r ≧ R_s、R₁₂であるので電圧V_gは抵抗R_rに支配される。このため、例えば比較電極12の液絡部LSの塩化カリ溶液KCℓ(s)がなくなると抵抗R_rが極めて大きくなるので、電圧V_gが小さくなりこれに伴って異常信号V_Aが小さくなり、逆に液絡部LSに割れ或いは脱落があると抵抗R_rが極めて小さくなるので、電圧V_gが大きくなりこれに伴って異常信号V_Aが大きくなる。

従って、この異常信号V_Aを監視することにより比較電極の12の異常を知ることができる。

次に、ガラス電極11のインピーダンスの測定について説明する。この場合も、R_g ≧ R₁₂、R_sの関係が成立するので、R₁₂、R_sを省略し、かつ交流分について考える。

演算増幅器Q₃の出力端に現れる交流の電圧V_gは次式で示される。

$$V_g = (V_1 / j\omega C_g) / S$$

$$\text{但し、} S = [R_g / (1 + j\omega C_g R_g)] + (1 / j\omega C_g) \quad \dots (6)$$

従って、例えば、ガラス電極11のガラス膜GSが破損した場合にはR_g = 0となるのでV_g = V₁となり、ガラス電極11の白金線P₁が断線したときはR_g / (1 + j\omega C_g R_g) = ∞となりV_g = 0となる。

以上のことから、演算増幅器Q₃の出力端に現れる交流の電圧V_gのみをハイパスフィルタHPF₁を介して取り出しスイッチSW₁でタイミング信号ST₁の制御の基に同期整流すれば出力端子T₂にはガラス電極11の断線、破損を知ることの出来る異常信号V_Aを出力させることができる。

<発明の効果>

以上、実施例と共に具体的に説明したように本発明によれば、測定液に液電極を介して交流電圧を印加する電圧発生手段と、ガラス電極と液電極との間に発生する第1交流電圧成分を検出する第

1信号検出手段と、比較電極と液電極との間に発生する第2交流電圧成分を検出する第2信号検出手段とを具備し、第1交流電圧成分からガラス電極の異常を、第2交流電圧成分から比較電極の異常をそれぞれ検知するようにしたので、ガラス電極、或いは比較電極の破損などの異常を常時監視することができ、またこの異常を常時監視していてもpH値を絶えず出力することができ、さらに従来のように高絶縁のリレーを用いなければならない不便もない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の1実施例の構成を示すブロック図、第2図は第1図に示す実施例の動作を説明する波形図、第3図は従来のpH交換器の構成の概要を示すブロック図、第4図は第3図に示すガラス電極と比較電極の具体的な構成を示す概略図である。

11…ガラス電極、12…比較電極、13…液電極、17…リレー駆動回路、19…発振器、20…スイッチ制御回路、V_{pH}…pH信号、V_A

、～V_A…異常信号、GS…ガラス膜、LS…液絡部、LQ…測定液、V_g、V_r…単極電位、ST₁、～ST₂…タイミング信号。

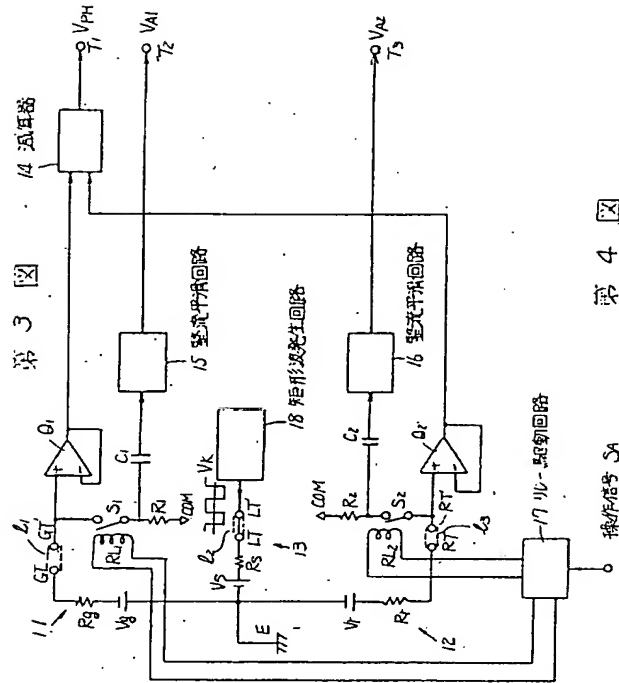
代理人 井理士 小沢 信



特開平2-309240(6)

The timing diagram shows the following signals:

- (A) CK**: A periodic clock signal.
- (D) V_i** : The input carry signal, which is 0 for most of the cycle and transitions to $+V_R$ for a short duration.
- (F) V_c** : The output carry signal, which is 0 for most of the cycle and transitions to $-V_R$ for a short duration.
- (I) V_z** : The zero flag output, which is 0 for most of the cycle and transitions to $(V_5 - V_r)$ for a short duration.
- (J) V_5** : The output of the 5th bit of the ALU, which is 0 for most of the cycle and transitions to $-V_R$ for a short duration.
- (K) ST_z, ST_x** : The status signals, which are 0 for most of the cycle and transition to $-V_R$ for a short duration.



第 4 図

